

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 320 142 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.06.2003 Patentblatt 2003/25

(51) Int Cl.7: H01M 8/02

(21) Anmeldenummer: 02014912.6

(22) Anmeldetag: 05.07.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: Carl Freudenberg KG
69469 Weinheim (DE)

(72) Erfinder: Pflästerer, Jens
69509 Mörlenbach/Weiher (DE)

(30) Priorität: 12.12.2001 DE 10160905

(54) Dichtungsanordnung für Brennstoffzellen

(57) Dichtungsanordnung für Brennstoffzellen, enthaltend zumindest einen Verbund (40) gebildet aus zwei Zell-Trennplatten (1, 4; BPP) mit einer dazwischengelegten, verformbaren Membran-Elektroden-Einheit (18; MEA), bestehend aus zwei porösen, gasdurchlässigen Platten oder Lagen (2, 3; GDL) und einer dazwischengelegten Ionenaustauschmembran (5; PEM), wobei die Seitenflächen (7, 8, 9) der Membran-Elektroden-Einheit

gegenüber den Seitenflächen (6, 10) der Zell-Trennplatten zurückspringen, um einen Dichtspalt (19) freizulassen, ein elastisches Dichtelement (17), welches den Verbund nach Art eines umlaufenden Dichtbandes (28) umschließt, wobei das Dichtelement (17) eine umlaufende Dichtleiste (20) aufweist, die in den Dichtspalt (19) ragt, um durch Verpressung zwischen den Zell-Trennplatten (1, 4; BPP) den Dichtspalt (19) gasdicht abzuschließen.

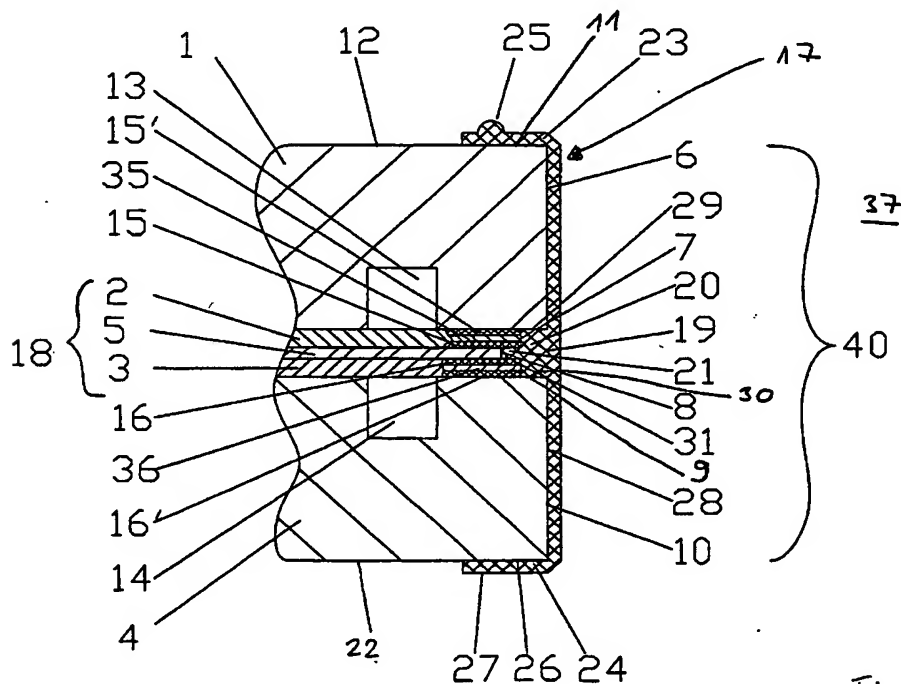


Fig. 1

EP 1 320 142 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Dichtungsanordnung für Brennstoffzellen, enthaltend zumindest einen Verbund, gebildet aus zwei Zell-Trennplatten mit einer dazwischengelegten, verformbaren Membran-Elektroden-Einheit, bestehend aus zwei porösen, gasdurchlässigen Platten oder Lagen und einer dazwischengelegten Ionenaustauschmembran, wobei die Seitenflächen der Membran-Elektroden-Einheit gegenüber den Seitenflächen der Zell-Trennplatten zurückspringen, um einen Dichtspalt freizulassen und ein elastisches Dichtelement, welches den Verbund nach Art eines umlaufenden Dichtbandes umschließt.

Stand der Technik

[0002] Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler und seit langem bekannt. Sie erzeugen elektrische Energie durch Oxidation eines Brennstoffes. Sie bestehen im einfachsten Fall aus planaren, elektrisch leitenden Elektroden, die gasdurchlässig sind und die durch eine ionenleitende Membran voneinander getrennt sind. Die Zufuhr der Reaktionsmedien erfolgt über Verteilerplatten mit integrierten Gas- bzw. Flüssigkeitsleitkanälen. Diese Verteilungsnetze müssen sowohl gegeneinander als auch nach außen hin abgedichtet sein. Um eine technisch anwendbare Größenordnung einer elektrischen Spannung bzw. eines elektrischen Stromes zu erzeugen, sind meist mehrere großflächige, dünne Platten oder Lagen in Form eines Stapels, auch als "stack" bezeichnet, übereinander angeordnet und die einzelnen Zellen in einer Serien- oder Parallelschaltung verschaltet. Die vom Wandler erzeugte elektrische Energie wird an elektrisch leitenden Elektroden des Stapels abgenommen.

[0003] Eine derartige elektrochemische Brennstoffzelle besteht im einfachsten Fall aus zwei Elektroden, ausgebildet als eine planare Gasdiffusionsschicht, in der Literatur auch als "Gas Diffusion Layer", im Folgenden abgekürzt GDL, zwischen denen eine ionenleitende Schicht angeordnet ist, wobei sich an jede Elektrode ein Gasraum anschließt, in welchem jeweils ein Reaktionsmedium durch Verteilerkanäle zugeführt wird. Dichtungen zwischen den einzelnen Zellelementen verhindern das Austreten des Reaktionsmediums.

[0004] Bei bestimmten Brennstoffzellen ist die ionenleitende Membran ein Polymer. Die vorliegende Erfindung betrifft die Abdichtung einer derartigen Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle, im Folgenden kurz PEM-Zellen genannt. Diese Art der chemischen Brennstoffzellen gewinnt zunehmend an Bedeutung als zukünftige Energiequelle für den Antrieb von Kraftfahrzeugen. Gefordert wird für diese Anwendung ein möglichst günstiges Massen-Leistungs-Verhältnis und eine über eine Gebrauchsdauer von mehreren Jahren hinweg zuverlässige Abdichtung der Verteilungsnetze.

[0005] Üblicherweise werden bei Polymer-Elektrolyt-

Membran-Brennstoffzellen die beiden porösen, gasdurchlässigen Elektroden und die dazwischengelegte, sehr dünne, protonenleitende Polymer-Elektrolyt-Membran zu einer sogenannten Membran-Elektroden-Einheit, im Folgenden abgekürzt MEA (Membrane-Electrode-Assembly), zusammengefasst. Im Stapel angeordnet sind diese Einheiten durch sogenannte Zell-Trennplatten getrennt. Letztere weisen in der Oberfläche die o.g. Verteilerstrukturen für die Reaktionsgase auf. Der Stapel wird stirnseitig jeweils durch Endplatten abgeschlossen und durch Verbindungsschrauben unter Anpressung der Lagen zusammengehalten. Für die elektronenleitenden Zell-Trennplatten werden häufig Nicht-Metalle wie beispielsweise Graphit, aber auch Metalle wie Edelstahl oder Titan verwendet. Als Elektrodenwerkstoff eignet sich für die Anode bzw. Katode plastisch verformbares und elektrisch leitfähiges Material, beispielsweise Graphitfolien oder Vlieswerkstoffe. Die an der Polymer-Elektrolyt-Membran anliegende Oberfläche der Elektroden ist mit einem Katalysator, beispielsweise einem Platin-Material, beschichtet. Zell-Trennplatten im Inneren des Stapels stehen mit einer ihrer Oberflächen in elektrischem Kontakt mit der Anode einer Zelle des Stapels, ihre gegenüberliegende Oberfläche hingegen mit der Katode einer anderen benachbarten Zelle. Gemäß dieser Funktion werden diese Zell-Trennplatten im Inneren des Stapels auch als sogenannte Bipolar-Platten, im Folgenden kurz BPP, bezeichnet. Neben ihrer Funktion, den elektrischen Strom im Stapel zu leiten, haben sie die Funktion, die Reaktionsgase zu trennen.

[0006] Für eine PEM-Brennstoffzelle wird üblicherweise als Reaktionsgas Wasserstoff und als Oxidationsmittel typischerweise Sauerstoff oder Luft verwendet. Wasserstoff wird dem durch die Verteilerstruktur auf der Anode gebildeten Anodenraum zugeführt, während der Sauerstoff bzw. die Luft dem Katodenraum zugeleitet wird. Durch die gasdurchlässigen Elektroden gelangen die Reaktionspartner über die Katalysatorschicht an die protonenleitfähige Ionenaustauschmembran. Kationen, die sich an der Katalysatorschicht der Anode bilden, durchwandern die Ionenaustauschmembran und bilden mit dem an der Katodenseite zugeführten Oxidationsmittel einerseits als Reaktionsprodukt Wasser, andererseits elektrische Energie und Wärmeenergie. Durch einen äußeren Stromkreis ist die elektrische Energie einem Verbraucher zuführbar, während die Wärmeenergie im Stapel durch geeignete Kühlkanäle zwischen den Zell-Trennplatten abgeführt werden muss.

An die Dichtungen zwischen den einzelnen Zellelementen werden hohe Anforderungen gestellt. PEM-Brennstoffzellen, die für die Energieversorgung eines Kraftfahrzeuges vorgesehen sind, sind rauen Umgebungsbedingungen ausgesetzt. Die Dichtung muß starken Erschütterungen, Feuchteschwankungen und Temperaturschwankungen standhalten. Aufgrund der unterschiedlichen Materialausdehnung kann es zu Undichtigkeiten kommen.

[0007] In DE 197 13 250 wird zur Abdichtung der Gasräume sowie der Fluidsammelkanäle ein gas- und flüssigkeitsdichter adhäsiver Verbund der Membran-Elektroden-Einheit mit den angrenzenden Zell-Trennplatten nach Art einer umlaufenden Dichtung vorgeschlagen. Das adhäsive Verbundmaterial wird durch einen Kleber realisiert, der in einem Randbereich die Zellelemente modularartig miteinander verbindet und gasdicht abdichtet. Die Seitenflächen der Membran-Elektroden-Einheit sind gegenüber den Seitenflächen der Zell-Trennplatten zurückspringend angeordnet und bilden dadurch einen Dichtspalt, der vom adhäsiven Verbundmaterial ausgefüllt wird und die Polymer-Elektrolyt-Membran vor dem Austrocknen schützt. Durch eine Beschichtung der Stirnseiten des Stapels mit adhäsivem Verbundmaterial lassen sich mehrere derartige Module verbinden. Von Nachteil ist die Handhabung des Klebers bei der Herstellung, der präzise im Randbereich aufgetragen werden muß. Ein weiterer Nachteil ist die nichtlösbare Verbindung in einem Stapel von Brennstoffzellen, was zur Folge hat, dass bei einem Defekt einer Zelle der gesamte Stapel verworfen werden muss.

Darstellung der Erfindung

[0008] Es ist Aufgabe der Erfindung, eine Dichtungsanordnung zu schaffen, mit der ein Verbund von Platten einer Brennstoffzelle oder mehrerer Brennstoffzellen zuverlässig gasdicht abgedichtet werden und das Auswechseln eines defekten Verbundes in einem Stapel von Brennstoffzellen einfach möglich ist.

[0009] Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung anzugeben, welches eine Serienfertigung mit geringen Herstellungskosten erlaubt. Ferner ist es das Ziel der Erfindung, einen elektrochemischen Energiewandler zu schaffen, der für die mobile Anwendung geeignet ist und bei dem Wartung und Reparatur einfach möglich sind.

[0010] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem ein elastisches Dichtelement den Verbund nach Art eines umlaufenden Dichtbandes umschließt und eine Dichtleiste aufweist, welche in einem Dichtspalt zwischen Zell-Trennplatten verpresst wird und dadurch den Dichtspalt gasdicht abschließt. Die Erfindung geht dabei von einer Anordnung der Platten oder Lagen aus, bei der die Umfangsseitenflächen der Membran-Elektroden-Einheit gegenüber den Umfangsseitenflächen der Zell-Trennplatten zurückspringen. Auf diese Weise wird an der Umfangsseitenfläche des Verbundes ein Dichtspalt freigelassen. In diesen ragt ein vorspringender Ansatz des elastischen Dichtelementes, die Dichtleiste. Aufgrund der Verformbarkeit der Elektroden der Membran-Elektroden-Einheit wird der Dichtspalt enger, sobald stirnseitig auf die Endplatten eine Presskraft ausgeübt wird. Freiliegende Randflächen der Zell-Trennplatten im Dichtspalt werden zu Pressflächen und bewirken eine Verpressung der dazwischenliegenden elastischen Dichtleiste. Das zwischen den Pressflächen

der Zell-Trennplatten verpresste, gasdichte, elastische Dichtmaterial bildet eine wirksame Barriere und verhindert das Austreten der Reaktionsgase im Pressspalt. Die Verpressung im Dichtspalt bewirkt auch ein laterales Ausweichen des elastischen Dichtmaterials und erhöht dadurch auch lateral die Anpresskraft auf die Umfangsseitenflächen der Membran-Elektroden-Einheit. Auf diese Weise wird eine zuverlässige Dichtwirkung auch dann erreicht, wenn sich die einzelnen Platten oder Lagen des Verbundes aufgrund mechanischer Belastung während der Montage oder aufgrund von Erschütterungen oder thermischer Ausdehnung während des Betriebes verformen bzw. dehnen. Hinsichtlich einer Dehnung ist besonders die Ionenaustauschmembran empfindlich. Da das elastische Dichtmaterial gemäß der erfindungsgemäßen Ausbildung nur die Umfangsseitenfläche der Membran kontaktiert, nicht aber deren Oberfläche, wird eine Beschädigung der PEM durch Verformung oder Ausdehnung der Platten nahezu ausgeschlossen. Das umschließende Dichtband verhindert auch ein Austrocknen der Polymer-Elektrolyt-Membran. Auch dann, wenn das elastische Dichtmaterial an den Seitenflächen nicht oder sehr schlecht haftet - dies ist beispielsweise der Fall, wenn die Zell-Trennplatten aus Graphit bestehen - ist durch die mechanische Verpressung der umlaufenden Dichtleiste der Dichtspalt gasdicht. In einem Stapel kann - je nach ihrer Lage im Mittel- oder Endbereich des Stapels - jede Zelle mit unterschiedlich großen Pressflächen ausgebildet werden. Auf diese Weise erreicht man, dass die im Stapel inhomogene Dichtungspresskraftverteilung längs des Stapels ausgeglichen wird. Bei einem Plattenverbund, der im Endbereich des Stapels liegt und mit einem erhöhten Anpressdruck belastet wird, kann durch entsprechend groß dimensionierte Pressflächen im Dichtspalt eine unzulässig hohe Verpressung des Dichtmaterials verhindert werden. Durch geeignete Bemessung der jeweiligen Pressflächen lässt sich erreichen, dass die Dichtfunktion im Mittel- und Endbereich des Stapels trotz unterschiedlich großer Presskräfte etwa gleich groß ist. Das erfindungsgemäß ausgebildete Dichtelement ermöglicht ferner ein Zusammenfassen von mehreren Zellen zu Verbünden. Ein einfacher, modularer Wechsel defekter Zellen ist dadurch möglich. Herstellungskosten für die Dichtung sind vergleichsweise gering. Durch den im Verbund an der Umfangsseitenfläche einspringenden Dichtspalt verringern sich die Flächenabmessungen der Polymer-Elektrolyt-Membran und damit die Materialkosten der Brennstoffzelle. Die erfindungsgemäße Dichtungsanordnung erhöht nur sehr geringfügig das Gesamtgewicht des elektrochemischen Energiewandlers, was für eine mobile Anwendung vorteilhaft ist. Für das Dichtelement sind keine Eintiefungen in den Zell-Trennplatten erforderlich, was für die Herstellung günstig ist.

Im Hinblick auf eine einfache und kostengünstige Herstellung ist von ausschlaggebender Bedeutung, dass das Dichtband und die Dichtleiste als Spritzgießteil ein-

stückig und materialeinheitlich aus einem Polymer gebildet wird. Durch das Spritzgießen dringt das elastische Dichtmaterial in kleinste Bereiche des Dichtspaltes ein und füllt diesen vollständig aus.

Im Hinblick auf die Herstellungskosten ist von Vorteil, dass Herstellung und Anbringung der Dichtungsanordnung in einem Arbeitsgang erfolgen. Durch das an den Seitenflächen und den Pressflächen fest anhaftende Dichtungsmaterial werden die einzelnen Lagen nicht nur abgedichtet, sondern auch zusammengehalten.

[0011] Mit Vorteil wird das Dichtelement so ausgebildet, dass es sich über einen äußeren Rand einer Stirnfläche einer äußeren ersten Zelltrennplatte und über einen äußeren Rand einer Stirnfläche einer äußeren zweiten Zelltrennplatte erstreckt, um den Verbund oder die Verbünde klammerförmig zusammenzuhalten. Dadurch werden Module gebildet. Hinsichtlich Reparatur und Wartung in einem Brennstoffzellen-Stapel ist dies von besonderem Vorteil, da dadurch defekte Module auf einfache Weise gewechselt werden können.

[0012] Hierbei ist von Vorteil, wenn das Dichtelement im Bereich eines ersten Klammerrandes mit einem umlaufenden Dichtprofil und im Bereich eines zweiten Klammerrandes als eine ebene Fläche ausgebildet ist. Auf diese Weise läßt sich ein Kühlmedium, das zwischen Modulen zirkuliert, durch das Dichtprofil einfach abdichten.

[0013] Von Vorteil ist, wenn das Polymer ein Elastomer ist. Elastomere sind in der Dichtungstechnik weit verbreitet. Die Werkstoffe EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk), FPM (Fluor-Kautschuk), TPE (Thermoplastisches Elastomer) sind durch Spritzgießen besonders einfach zu verarbeiten. Auch die Verwendung von Silikon oder anderen Kunststoffen wie beispielsweise Epoxid-Harz ist denkbar.

[0014] Eine besonders zuverlässige Dichtwirkung läßt sich dadurch erzielen, wenn die porösen, gasdurchlässigen Platten der GDL jeweils in einem Endbereich am Rand der Oberflächen mit einem zweiten Polymer einseitig oder zweiseitig imprägniert und/oder beschichtet sind und die Seitenflächen der Ionenaustauschmembran gegenüber den Seitenflächen der porösen Platten zurückspringend angeordnet sind und dadurch einen zweiten Dichtspalt freilassen, in welchen eine zweite Dichtleiste ragt, um durch Verpressung zwischen den Zell-Trennplatten den zweiten Dichtspalt gasdicht abzuschließen. Der Verpressung des ersten Dichtspalts wird die Verpressung eines zweiten Dichtspalts vorgeschaltet. Durch diese Maßnahme erzielt man eine zuverlässige Abschottung der Reaktionsgase zwischen den Lagen der GDL einer MEA. Insgesamt verbessert sich die Dichtwirkung. Auch hier tritt die Polymer-Elektrolyt-Membran nur an ihrer Umfangsseitenfläche mit dem elastischen Dichtmaterial in Kontakt. Gegenüber dem vorbekannten Stand der Technik wird die Dichtungsfläche der Polymer-Elektrolyt-Membran dadurch weiter reduziert und Materialkosten gespart.

Für eine besonders gute Dichtwirkung ist es ferner vor-

teilhaft, wenn die porösen Platten in einem Endbereich von einem zweiten Polymer vollständig durchtränkt sind. Dadurch verlagert sich die Abdichtung der Reaktionsgase nicht ausschließlich auf den Dichtspalt, sondern findet zumindest teilweise bereits in der porösen Platte statt. Geeignet für das zweite Polymer sind Werkstoffe aus Silikon oder FPM (Fluor-Kautschuk), Epoxid-Harz oder PTFE (Polytetrafluorethylen).

[0015] Mit besonderem Vorteil ist das Polymer und das zweite Polymer gleiches Material. Auf diese Weise kommt es zu einer chemischen Verbindung zwischen dem Material des Dichtelementes und dem zweiten Polymer, mit dem die porösen Platten durchtränkt sind. Folge davon ist eine sehr zuverlässige und langlebige Dichtwirkung, die auch starken Erschütterungen im mobilen Betrieb standhält.

[0016] Günstig ist, wenn der Dichtspalt eine Breite von etwa 50 µm bis 4 mm aufweist und das elastische Dichtelement durch einen Werkstoff mit einer Shore-Härte von etwa 20 bis 100 Shore A gebildet wird.

[0017] Die erfindungsgemäße Dichtungsanordnung ist besonders geeignet für einen elektrochemischen Energiewandler, der eine Brennstoffzelle oder mehrere als Stapel angeordnete Brennstoffzellen enthält. Im seltenen Fall, dass der Energiewandler durch eine Brennstoffzelle gebildet wird, ermöglicht die Erfindung, dass die Dichtungsanordnung die Platten der Brennstoffzelle nicht nur gasdicht abdichtet, sondern auch zusammenhält. Im weitaus wichtigeren Fall, bei dem der Energiewandler mehrere übereinander angeordnete, zu einer Serien- oder Parallelschaltung verschaltete Brennstoffzellen umfasst, ermöglicht die Erfindung das Zusammenfassen mehrerer Brennstoffzellen zu Modulen, was Wartung und Reparatur erleichtert.

[0018] Für eine Serienfertigung mit geringen Herstellungskosten schlägt die Erfindung ein Verfahren vor, bei dem:

- a) der Randbereich von zwei porösen Platten mit einem ersten polymeren Dichtungsmaterial beschichtet oder teilimprägniert oder durchtränkt wird,
- b) zwischen die beiden porösen Platten eine Ionenaustausch-Membran gelegt wird, um eine Membran-Elektroden-Einheit zu bilden,
- c) eine Einheit gebildet wird, indem zwischen zwei Zell-Trennplatten die in b) gebildete Membran-Elektroden-Einheit gelegt wird,
- d) diese Einheit oder mehrere dieser Einheiten in Form eines Stapels in die Kavität eines Spritzgußwerkzeugs eingelegt wird,
- e) die eingelegte Einheit oder Einheiten in der Kavität stirnseitig mit einem Anpressdruck beaufschlagt werden, der so groß ist, dass das polymere Dichtungsmaterial einem Einspritzdruck mit einem zweiten polymeren Material standhält,
- f) ein Verbund oder Verbünde gebildet werden, indem eine Schmelze eines zweiten polymeren Dichtungsmaterials in die Kavität des Spritzgußwerk-

zeugs eingespritzt wird,
 g) Erstarren lassen der Schmelze,
 h) Entformen und Entnahme des in f) gebildeten Verbundes oder der Verbünde von Brennstoffzellen,
 i) erforderlichenfalls weiteres Ausheizen der Dichtungsanordnung.

[0019] Das Spritzgießen des polymeren Dichtungsmaterials ist für eine wirtschaftliche Fertigung von Brennstoffzellen von entscheidender Bedeutung. Das Vulkanisationswerkzeug ist konventionell entformbar und daher einfach aufgebaut. Die Herstellung und Anbringung der erfindungsgemäßen Dichtungsanordnung erfolgt in einem Produktionsabschnitt. Ein Modul, gebildet aus Verbünden mehrerer Zellen, kann samt Kühlmitteldichtung in einem Spritzgießvorgang erzeugt werden.

[0020] Bei einer Gestaltung des Herstellungsverfahrens gemäß Anspruch 14 verkürzt sich die Verfahrenszeit, da nicht die porösen Platten, sondern eine Membran-Elektroden-Einheit mit dem ersten polymeren Dichtungsmaterial in einem Randbereich beschichtet oder teilimprägniert oder durchtränkt wird.

[0021] Das Beschichten mit polymerem Dichtungsmaterial erfolgt bevorzugt durch Siebdrucken, besonders bevorzugt durch Rotationssiebdrucken. Ganz besonders einfach kann das polymere Dichtungsmaterial durch Stempeldrucken aufgetragen werden. Das Durchtränken kann auf einfache Weise durch Tauchen oder durch Spritzgießen erfolgen.

Als Werkstoff sind für die Beschichtung oder für den Verbund FPM (Fluor-Kautschuk), EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk), Silikon, PTFE (Polytetrafluorethylen), Epoxyd-Harz oder TPE (Thermoplastisches Elastomer) geeignet.

[0022] Eine sehr zuverlässige und sehr langlebige Dichtung lässt sich dadurch erzeugen, wenn die Werkstoffe für Beschichtung und Verbund eine chemische Verbindung eingehen. Dies ist dann der Fall, wenn derselbe Werkstoff verwendet wird.

Kurzbeschreibung der Zeichnung

[0023] Zur weiteren Erläuterung der Erfindung wird auf die Zeichnungen Bezug genommen, in denen Figuren verschiedene Ausführungsformen gemäß der Erfindung schematisch dargestellt sind. Anhand dieser schematischen Zeichnungen wird die Erfindung näher erläutert.

[0024] Es zeigen:

Figur 1 einen Schnitt durch die Randzone einer Brennstoffzelle mit einem Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Dichtungsanordnung,
 Figur 2 die Randzone von mehreren in einem Stapel angeordneten Brennstoffzellen mit einem

zweiten Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Dichtungsanordnung.

Ausführung der Erfindung

[0025] Figur 1 zeigt eine Randzone einer Brennstoffzelle mit einer Dichtungsanordnung gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung. Das umlaufende Dichtelement 17 umschließt den aus Platten gebildeten Verbund 40 nach Art eines umlaufenden Dichtbandes 28. Der Verbund der Platten wird gebildet aus zwei außenliegenden Zell-Trennplatten 1, 4 mit einer dazwischengelegten Membran-Elektroden-Einheit 18. Diese besteht ihrerseits aus weiteren drei Platten, einer ersten porösen Platte 2, einer Ionen-Austausch-Membran 5 und einer zweiten porösen Platte 3. Die GDL-Platten 2, 3 sind gasdurchlässig für die in der Verteilerstruktur 13, 14 zugeführten Reaktionsgase. Die Verteilerstruktur 13 bzw. 14 ist in Figur 1 schematisch als eine Ausnehmung an der zur Membran-Elektroden-Einheit 18 weisenden Oberfläche der Zell-Trennplatten 1 bzw. 4 dargestellt. Die Umfangsseitenfläche 8 der Ionenaustauschmembran ist gegenüber den Umfangsseitenflächen 7, 9 der porösen Platten 2, 3 zurückversetzt angeordnet. Alle drei Umfangsseitenflächen 7, 8, 9 springen gegenüber den Umfangsseitenflächen 6, 10 der Zell-Trennplatten 1, 4 zurück. Auf diese Weise entsteht ein Dichtspalt 19, der sich in einem Mittelbereich in einem zweiten Dichtspalt 21 fortsetzt. Das Dichtelement 17 ist erfindungsgemäß so ausgebildet, dass eine umlaufende Dichtleiste 20 in den Dichtspalt ragt. In der bestimmungsgemäßen Verwendung der Brennstoffzelle werden die äußeren Zell-Trennplatten 1, 4 durch in Figur 1 nicht dargestellte Endplatten und Verbindungsschrauben aneinander gepresst. Folge davon ist, dass die Dichtleiste 20 im Dichtspalt 19 durch die Pressflächen 29, 30 verpresst wird. Das Material des elastischen Dichtelements ist selbst gasundurchlässig und die Anpressung im Dichtspalt verhindert ein Entweichen der Reaktionsgase aus den Verteilerkanälen 13 bzw. 14 oder der porösen Platten 2, 3 in den umgebenden Außenraum 37. Der durch die versetzte Anordnung der Umfangsseitenflächen der Membran-Elektroden-Einheit 18 geschaffene zweite Dichtspalt 21 ist ebenfalls mit dem elastischen Material des Dichtelements 17 ausgefüllt. Auch diese zweite Dichtleiste 31 erfährt eine plastische Verformung, da die Anpressung der äußeren Zell-Trennplatten sich auf die porösen Platten 2, 3 überträgt und diese Platten die Anpresskraft auf den zweiten Dichtspalt 21 übertragen. In Verbindung mit den imprägnierten Endbereichen 15 bzw. 16 der porösen Platten 2 bzw. 3 verhindert die Anpressung im zweiten Dichtspalt 21 ein Überströmen der Reaktionsgase zwischen Anode und Katode. Die Verformbarkeit der porösen Platten 2, 3 bestimmt im Wesentlichen die Weiterleitung der Anpresskräfte in den zweiten Dichtspalt 21. Die Imprägnierung ist in Figur 1 durch Schraffur der Flächen 15, 16 gekennzeichnet. Die Gasdiffusionsschichten 2,

3 können aber auch an der jeweils zur Zell-Trennplatte liegenden Oberfläche mit einem polymeren Werkstoff durchtränkt oder beschichtet sein. Durch die beidseitige Beschichtung oder Durchtränkung der Endbereiche 35, 36 verbessert sich die Dichtwirkung in der Randzone. Auch die zur Zell-Trennplatte liegende Beschichtung bzw. die Durchtränkung ist in Figur 1 durch die schraffierten Flächen 15' bzw. 16' gekennzeichnet.

[0026] Insbesondere dann, wenn das elastische Dichtmaterial des Elementes 17 an den Umfangsseitenflächen 6, 10 und an den Pressflächen 29, 30 adhäsiv haftet und im Endbereich 35, 36 der porösen Platten 2, 3 eindringt, erhält man einen sehr dauerhaften und gasdichten Verbund der Platten der Brennstoffzelle. Durch die Dichtungsanordnung werden die Reaktanten nicht nur abgedichtet, sondern gleichzeitig der komplexe Zellaufbau zusammengehalten. Da zusätzliche mechanische Klammern entfallen, verringern sich das Gewicht und die Kosten des Energiewandlers. Das klammerförmig ausgebildete Dichtelement ist in Figur 1 einfach zu erkennen. Das elastische Dichtelement 17 umgreift die Randflächen 11 bzw. 26 der äußeren Zell-Trennplatten 1 bzw. 4. Der Klammerrand 23 unterscheidet sich vom Klammerrand 24 durch ein angeformtes Dichtprofil 25, wodurch bei einer Stapelung von Brennstoffzellen auf einfache Weise das an der Stirnfläche 12 der Zell-Trennplatte 1 vorbeigeführte Kühlmedium abgedichtet werden kann. Der untere Klammerrand 24 weist kein Dichtprofil auf, sondern ist als ebene Dichtfläche 27 ausgebildet. An dieser liegt dichtend das Dichtprofil 25 einer darunter angeordneten Einheit, was in Figur 2 dargestellt ist.

[0027] In Figur 2 ist eine zweite bevorzugte Ausführungsform der Erfindung gezeigt, bei der mehrere Brennstoffzellen zu einem Stapel angeordnet sind. Der modularartige Aufbau des Energiewandlers ist in Figur 2 sehr gut erkennbar. Das elastische Element 17 hält nicht nur den Verbund 40 von Platten einzelner Brennstoffzellen zusammen, sondern es werden modularartige Verbünde 40' gebildet, die das Dichtelement 17 zusammenhält. Wie in der Beschreibung der Figur 1 bereits hervorgehoben, ist der Klammerrand 23 gegenüber dem Klammerrand 24 unterschiedlich ausgebildet. Das im Kühlmittelkanal 34 geführte Kühlmedium wird durch Anlage der Klammerränder 24, 23 gegenüber dem Außenraum 37 abgedichtet. Die Ausbildung und die Anordnung der Umfangsseitenflächen relativ zueinander der Zell-Trennplatten 1, 4, der porösen Platten 2, 3 sowie der Ionenaustauschmembran 8 entspricht der in Figur 1. Zur besseren Übersichtlichkeit sind jedoch nicht alle Bezugszeichen in der Figur aufgeführt. Die Randbereiche 35 bzw. 36 der porösen Platten 2 bzw. 3 sind mit einem polymeren Dichtungsmaterial durchtränkt, was in Figur 2 ebenfalls durch schraffierte Abschnitte angedeutet ist. Die Imprägnierung verhindert, dass das in den Poren der Platte 2 bzw. 3 geführte Reaktionsgas seitlich austritt. Zwischen den jeweiligen Pressflächen 29 und 30 wird dadurch nicht nur das elastische Dicht-

tungsmaterial im Dichtspalt verpresst, sondern auch die mit Polymer durchtränkten Endbereiche 35, 36. Die Wirksamkeit der Dichtungsanordnung wird dadurch weiter verbessert.

[0028] Der Übersichtlichkeit wegen sind weder in Figur 1 noch in Figur 2 Katalysatorschichten eingezeichnet, welche an der zur Polymer-Elektrolyt-Membran liegenden Oberfläche der Gasdiffusionsschicht 2 bzw. 3 angeordnet sind. Auch Endplatten und Verbindungsschrauben, die den Stapel bzw. die Brennstoffzelle zusammenhalten, sind in den Figuren nicht gezeigt.

[0029] Die Herstellung eines Dichtelementes 17, das, wie in Figur 2 gezeigt, Verbünde 40 von Brennstoffzellen zusammenfasst, kann vorteilhaft in Spritzgußtechnik hergestellt werden. Die Erfindung ermöglicht es, dass das elastische Dichtelement 17 in einem Arbeitsschritt hergestellt und angebracht wird. Dabei wird im Dichtspalt die Membran-Elektroden-Einheit 18 gasdicht abgedichtet und gleichzeitig ein Klammerrand 23 bzw. 24 ausgebildet, welcher das Modul 40' zusammenhält und durch ein Dichtprofil 25 das Austreten des Kühlmediums in den Außenraum 37 verhindert. Damit steht der Serienproduktion ein einfaches und kostengünstiges Herstellungsverfahren zur Verfügung.

Patentansprüche

1. Dichtungsanordnung für Brennstoffzellen, enthaltend zumindest einen Verbund (40) gebildet aus zwei Zell-Trennplatten (1, 4; BPP) mit einer dazwischengelegten, verformbaren Membran-Elektroden-Einheit (18; MEA), bestehend aus zwei porösen, gasdurchlässigen Platten oder Lagen (2, 3; GDL) und einer dazwischengelegten Ionenaustauschmembran (5; PEM), wobei die Seitenflächen (7, 8, 9) der Membran-Elektroden-Einheit gegenüber den Seitenflächen (6, 10) der Zell-Trennplatten zurückspringen, um einen Dichtspalt (19) freizulassen, ein elastisches Dichtelement (17), welches den Verbund nach Art eines umlaufenden Dichtbandes (28) umschließt, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Dichtelement (17) eine umlaufende Dichtleiste (20) aufweist, die in den Dichtspalt (19) ragt, um durch Verpressung zwischen den Zell-Trennplatten (1, 4; BPP) den Dichtspalt (19) gasdicht abzuschließen.
2. Dichtungsanordnung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Dichtband (28) und die Dichtleiste (20) als Spritzgießteil einstückig und materialeinheitlich aus einem Polymer gebildet sind und die Dichtleiste (20) den Dichtspalt (19) vollständig ausfüllt.
3. Dichtungsanordnung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Dichtelement (17) sich über einen äußeren Rand (11) einer Stirn-

- fläche (12) einer äußeren Zell-Trennplatte (1) und über einen äußeren Rand (26) einer Stirnfläche (22) einer äußeren Zell-Trennplatte (4) erstreckt, um den Verbund oder die Verbünde klammerförmig zusammenzuhalten.
4. Dichtungsanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Dichtelement (17) im Bereich eines ersten Klammerrandes (23) mit einem umlaufenden Dichtprofil (25) und im Bereich eines zweiten Klammerrandes (24) als eine ebene Fläche (27) ausgebildet ist.
 5. Dichtungsanordnung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Polymer aus einem Elastomer, besonders bevorzugt aus einem EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk), FPM (Fluor-Kautschuk), TPE (Thermoplastisches Elastomer) oder aus Silikon oder aus einem Kunststoff, ganz besonders bevorzugt aus Epoxid-Harz, besteht.
 6. Dichtungsanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die porösen, gasdurchlässigen Platten (2, 3) jeweils in einem Endbereich (35, 36) mit einem zweiten Polymer einseitig (15, 16) oder zweiseitig (15, 15', 16, 16') imprägniert und/oder beschichtet (Fig. 1) sind, die Seitenfläche (8) der Ionenaustauschmembran (5) gegenüber den Seitenflächen (7, 9) der porösen Platten (2, 3) zurückspringt und einen zweiten Dichtspalt (21) freilässt, in welchen eine zweite Dichtleiste (31) ragt, um durch Verpressung zwischen den porösen Platten den zweiten Dichtspalt (21) gasdicht abzuschließen.
 7. Dichtungsanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die porösen Platten (2, 3) in einem Endbereich (35, 36) von einem zweiten Polymer vollständig durchtränkt sind.
 8. Dichtungsanordnung nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das zweite Polymer durch Silikon oder FPM (Fluor-Kautschuk) oder Epoxid-Harz oder PTFE (Polytetrafluorethylen) gebildet ist.
 9. Dichtungsanordnung nach Anspruch 2 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Polymer und das zweite Polymer gleiches Material ist.
 10. Dichtungsanordnung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Dichtungselement (17) mit den Seitenflächen (6, 7, 8, 9, 10) und den Pressflächen (29, 30) fest anhaftend verbunden ist, um den Verbund abzudichten und zusammenzuhalten.
 11. Dichtungsanordnung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Dichtspalt (19) eine Breite von etwa 50 µm bis 4 mm aufweist und das elastische Dichtelement (17) durch einen Werkstoff mit einer Shore-Härte von etwa 20 bis 100 Shore A gebildet wird.
 12. Elektrochemischer Energiewandler enthaltend eine Brennstoffzelle oder mehrere als Stapel angeordnete Brennstoffzellen mit einer Dichtungsanordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 11.
 13. Verfahren zur Herstellung einer Dichtungsanordnung für eine Brennstoffzelle oder für einen Stapel von Brennstoffzellen, **gekennzeichnet durch die Schritte**:
 - a) Beschichten oder Teilimprägnieren oder Durchtränken eines Randbereiches von zwei porösen, gasdurchlässigen Platten (2, 3) mit einem ersten polymeren Dichtungsmaterial,
 - b) Bilden einer Membran-Elektroden-Einheit (18) durch Zusammenfügen von zwei porösen Platten (2, 3) mit einer dazwischengelegten Ionenaustauschmembran (5),
 - c) Bilden einer Einheit durch Zusammenfügen von zwei Zell-Trennplatten (1, 4) mit dazwischengelegter in b) gebildeter Membran-Elektroden-Einheit (18),
 - d) Einlegen der Einheit oder eines Stapels, gebildet aus mehreren dieser Einheiten, in die Kavität eines Spritzgusswerkzeuges,
 - e) Pressen der Einheit oder der Einheiten in der Kavität mit einem Anpressdruck, bis das polymere Dichtungsmaterial einem Einspritzdruck mit einem zweiten polymeren Dichtungsmaterial standhält,
 - f) Bilden eines Verbundes (40) oder von Verbünden (40') durch Einspritzen einer Schmelze eines zweiten polymeren Dichtungsmaterials in die Kavität des Spritzgusswerkzeuges,
 - g) Erstarren lassen der Schmelze,
 - h) Entformen und Entnahme des in f) gebildeten Verbundes (40) oder der Verbünde (40') von Brennstoffzellen.
 - i) Erforderlichenfalls weiteres Ausheizen der Dichtungsanordnung.
 14. Verfahren zur Herstellung einer Dichtungsanordnung für eine Brennstoffzelle oder für einen Stapel von Brennstoffzellen, **gekennzeichnet durch die Schritte**:
 - a) Beschichten oder Teilimprägnieren oder Durchtränken eines Randbereiches von einer Membran-Elektroden-Einheit (18) mit einem ersten polymeren Dichtungsmaterial.
 - b) Bilden einer zweiten Einheit durch Zusam-

- menfügen von zwei Zell-Trennplatten (1, 4) mit dazwischengelegter in a) gebildeter Membran-Elektroden-Einheit (18),
- c) Einlegen der zweiten Einheit oder eines Stapels, gebildet aus mehreren dieser zweiten Einheiten in die Kavität eines Spritzgusswerkzeuges, 5
- d) Pressen der Einheit oder der Einheiten in der Kavität mit einem Anpressdruck, bis das polymere Dichtungsmaterial einem Einspritzdruck mit einem zweiten polymeren Dichtungsmaterial standhält, 10
- e) Bilden eines Verbundes (40) oder von Verbünden (40') durch Einspritzen einer Schmelze eines zweiten polymeren Dichtungsmaterials in die Kavität des Spritzgusswerkzeug, 15
- f) Erstarren lassen der Schmelze,
- g) Entformen und Entnahme des in f) gebildeten Verbundes (40) oder der Verbünde (40') von Brennstoffzellen, 20
- h) Erforderlichenfalls weiteres Ausheizen der Dichtungsanordnung.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichten im jeweiligen Verfahrensschritt a) durch Siebdrucken, besonders bevorzugt durch Rotationssiebdrucken, ganz besonders bevorzugt durch ein Hochdruckverfahren oder durch ein Stempeldruckverfahren erfolgt. 25
16. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Durchtränken im jeweiligen Verfahrensschritt a) durch Tauchen oder durch Spritzgießen erfolgt. 30
17. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** jeweils für in a) hergestellte Beschichtung oder in f) gebildeten Verbund (40) oder Verbünde (40') der Werkstoff FPM (Fluor-Kautschuk), EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk), Silikon, PTFE (Polytetrafluorethylen), Epoxyd-Harz oder TPE (Thermoplastisches Elastomer) verwendet wird. 35
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** für Beschichtung und Verbund bzw. Verbünde gleicher Werkstoff verwendet wird. 40
- 45
- 50
- 55

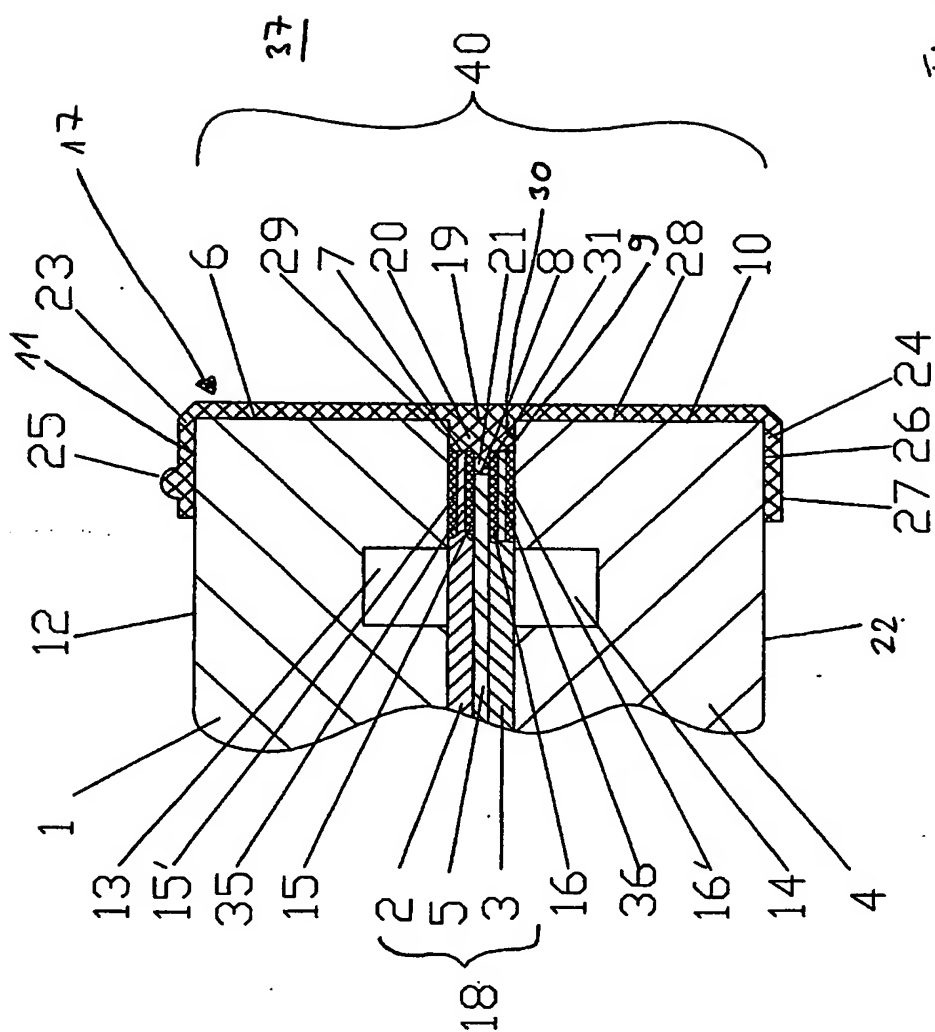


Fig. 1

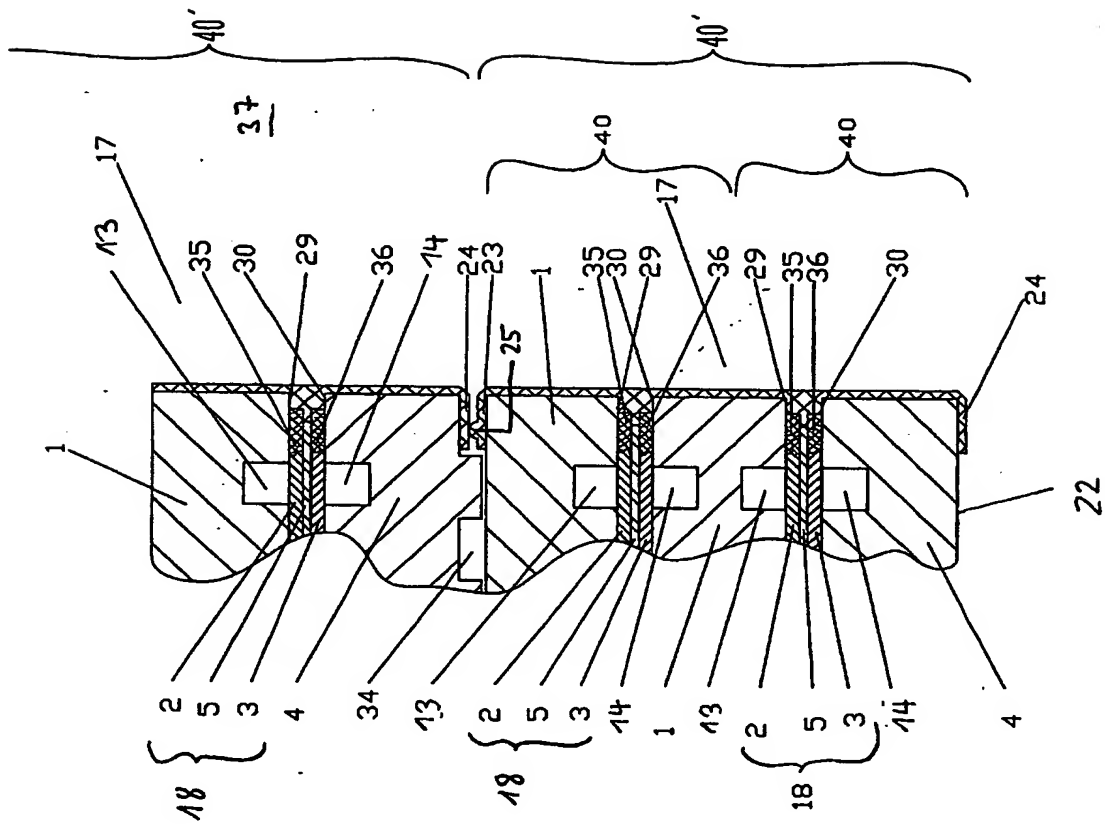
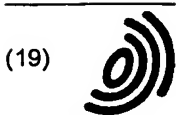


Fig. 2



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 320 142 A3

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:
30.06.2004 Patentblatt 2004/27

(51) Int Cl.7: H01M 8/02

(43) Veröffentlichungstag A2:
18.06.2003 Patentblatt 2003/25

(21) Anmeldenummer: 02014912.6

(22) Anmeldetag: 05.07.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: Carl Freudenberg KG
69469 Weinheim (DE)

(72) Erfinder: Pflästerer, Jens
69509 Mörlenbach/Weiher (DE)

(30) Priorität: 12.12.2001 DE 10160905

(54) **Dichtungsanordnung für Brennstoffzellen**

(57) Dichtungsanordnung für Brennstoffzellen, enthaltend zumindest einen Verbund (40) gebildet aus zwei Zell-Trennplatten (1, 4; BPP) mit einer dazwischengelegten, verformbaren Membran-Elektroden-Einheit (18; MEA), bestehend aus zwei porösen, gasdurchlässigen Platten oder Lagen (2, 3; GDL) und einer dazwischengelegten Ionenaustauschmembran (5; PEM), wobei die Seitenflächen (7, 8, 9) der Membran-Elektroden-Einheit

gegenüber den Seitenflächen (6, 10) der Zell-Trennplatten zurückspringen, um einen Dichtspalt (19) freizulassen, ein elastisches Dichtelement (17), welches den Verbund nach Art eines umlaufenden Dichtbandes (28) umschließt, wobei das Dichtelement (17) eine umlaufende Dichtleiste (20) aufweist, die in den Dichtspalt (19) ragt, um durch Verpressung zwischen den Zell-Trennplatten (1, 4; BPP) den Dichtspalt (19) gasdicht abzuschließen.

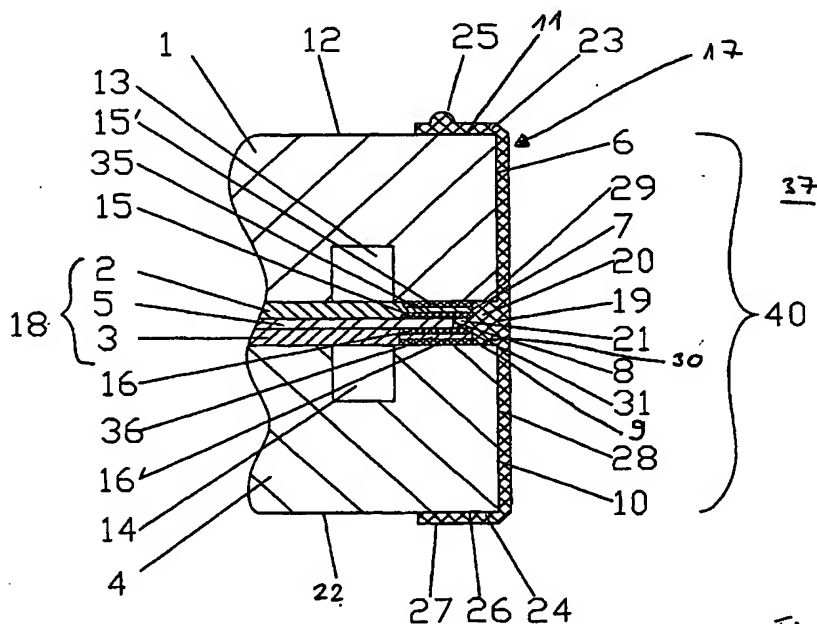


Fig. 1

EP 1 320 142 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 4912

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 4 774 154 A (GELTING RAYMOND L ET AL) 27. September 1988 (1988-09-27) * Spalte 4, Zeile 16 - Zeile 66 *	1-5,7-18	H01M8/02
X	EP 0 951 086 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 20. Oktober 1999 (1999-10-20) * Absätze '0009!', '0010!', '0063!', '0086!' *	1-5,7-18	
A	US 6 086 643 A (MALE STEWART ERNEST ET AL) 11. Juli 2000 (2000-07-11) * Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 17 * * Spalte 2, Zeile 26 - Spalte 3, Zeile 10 *	3,4	
A	FR 2 799 257 A (FREUDENBERG CARL FA) 6. April 2001 (2001-04-06) * Seite 6, Zeile 29 - Seite 7, Zeile 16 * * Seite 10, Zeile 12 - Zeile 19 * * Anspruch 34 *	5,8,17	
A	US 2001/001052 A1 (REISER CARL A ET AL) 10. Mai 2001 (2001-05-10) * Absätze '0042!', '0043!' * * Abbildung 5 *	13,14	
A	US 3 846 176 A (KUEHL D) 5. November 1974 (1974-11-05) * das ganze Dokument *	1-18	
P,X	GB 2 368 968 A (BALLARD POWER SYSTEMS) 15. Mai 2002 (2002-05-15) * Seite 9, Zeile 22 - Zeile 26 * * Seite 12, Zeile 29 - Seite 13, Zeile 30 *	1-5,7-18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) H01M
P,X	US 2002/068212 A1 (FORMATO RICHARD M ET AL) 6. Juni 2002 (2002-06-06) * Absätze '0024!'-'0030!' *	1-5,7-18	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 7. Mai 2004	Prüfer Standaert, F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/02 (P04003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 01 4912

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obgenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-05-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4774154	A	27-09-1988	BE 1000536 A5	24-01-1989
			CA 1297943 C	24-03-1992
			DE 3719525 A1	24-03-1988
			FR 2604300 A1	25-03-1988
			GB 2195492 A , B	07-04-1988
			JP 2558707 B2	27-11-1996
			JP 63083465 A	14-04-1988
			NL 8701295 A	18-04-1988
EP 0951086	A	20-10-1999	CN 1233081 A , B	27-10-1999
			EP 0951086 A2	20-10-1999
			JP 2000133291 A	12-05-2000
			US 6372373 B1	16-04-2002
US 6086643	A	11-07-2000	AT 215747 T	15-04-2002
			AU 709198 B2	26-08-1999
			AU 1164897 A	28-07-1997
			BG 63282 B1	31-08-2001
			BG 102576 A	30-04-1999
			BR 9612369 A	13-07-1999
			CA 2239862 A1	10-07-1997
			CZ 9802056 A3	11-11-1998
			DE 69620452 D1	08-05-2002
			DE 69620452 T2	31-10-2002
			DK 870342 T3	29-07-2002
			EG 21103 A	29-11-2000
			EP 0870342 A1	14-10-1998
			ES 2175165 T3	16-11-2002
			WO 9724778 A1	10-07-1997
			HK 1016348 A1	12-07-2002
			HU 9903761 A2	28-03-2000
			IL 124955 A	20-05-2001
			JP 11514132 T	30-11-1999
			NO 982956 A	27-08-1998
			NZ 324388 A	29-03-1999
			PL 327497 A1	21-12-1998
			PT 870342 T	30-09-2002
			SK 90198 A3	04-11-1998
			ZA 9610814 A	22-06-1998
FR 2799257	A	06-04-2001	CA 2320647 A1	01-04-2001
			FR 2799257 A1	06-04-2001
			JP 2001146971 A	29-05-2001
			DE 10048871 A1	14-03-2002
US 2001001052	A1	10-05-2001	US 6387557 B1	14-05-2002

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 01 4912

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-05-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2001001052 A1		US 6159628 A	12-12-2000
		AU 9099401 A	02-04-2002
		DE 10196645 T0	21-08-2003
		WO 0225753 A1	28-03-2002
		AU 3206500 A	31-07-2000
		DE 19983846 T0	21-03-2002
		JP 2002533904 T	08-10-2002
		WO 0039862 A1	06-07-2000
US 3846176 A	05-11-1974	DE 1902392 A1	15-10-1970
		AT 294944 B	10-12-1971
		FR 2030167 A5	30-10-1970
		GB 1250741 A	20-10-1971
		JP 50014326 B	27-05-1975
		SE 351077 B	13-11-1972
GB 2368968 A	15-05-2002	US 6596427 B1	22-07-2003
		CA 2361090 A1	06-05-2002
US 2002068212 A1	06-06-2002	AU 1797402 A	03-06-2002
		CA 2430083 A1	30-05-2002
		EP 1356532 A1	29-10-2003
		WO 0243173 A1	30-05-2002

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82